

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-163108

(43)Date of publication of application : 22.06.1990

(51)Int.Cl.

C08F216/20
C08F222/20
C08F222/20
C08F299/00
// B01F 17/52
C04B 24/32

(21)Application number : 63-316173

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1988

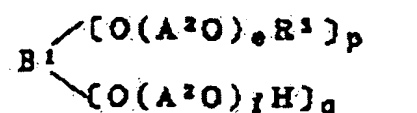
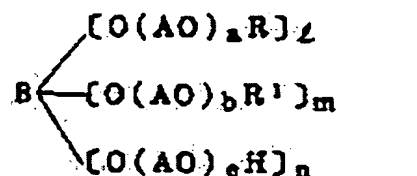
(72)Inventor : AKIMOTO SHINICHI
HONDA SUSUMU
YASUKOCHI TORU

(54) POLYOXYALKYLENE UNSATURATED ETHER-MALEIC ACID ESTER COPOLYMER AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject copolymer composed of a polyoxyalkylene unsaturated ether and a maleic acid ester of a specific compound, able to be made water-soluble or oil-soluble and useful as an emulsifier, a dispersing agent or a cement additive.

CONSTITUTION: The objective substance is a copolymer of (A) a polyoxyalkylene unsaturated ether of formula I [B is residue of a compound containing 2-8 hydroxyl groups; A0 is 2-18C oxyalkylene; R is 2-18C unsaturated hydrocarbon group; R1 is 1-40C hydrocarbon group; a≥0; b≥0; c≥0; l≥1; m≥0; n≥0; l+m+n=2-8; al+bm+cn=1-100; n/(n+m+n)≤1/3] and (B) a maleic acid ester of a compound of formula II (R2 is 1-40C hydrocarbon group; A1O is 2-18C oxyalkylene; d=0-100) or formula III (B1 is residue of a compound containing 2-8 hydroxyl groups; A2O is 2-18C oxyalkylene; R3 is 1-40C hydrocarbon group; e≥0; f≥0; p≥0; q≥1; p+q=2-8; ep+fq=0-100).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

<http://www19.indl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAKAaWdQDA402163108P1....> 12/21/2004

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-163108

⑬ Int. Cl.⁵C 08 F 216/20
222/20// B 01 F 299/00
17/52
C 04 B 24/32

識別記号

MKY
MML A
MMV B
MRM

庁内整理番号

6904-4J
8620-4J
8620-4J
7445-4J
6345-4G
6737-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)6月22日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリオキシアルキレン不飽和エーテルマレイン酸エステル共重合体およびその用途

⑯ 特 願 昭63-316173

⑰ 出 願 昭63(1988)12月16日

⑱ 発 明 者 秋 本 新 一 東京都町田市図師町1326-28
 ⑲ 発 明 者 本 多 進 東京都大田区羽田3-1-18
 ⑳ 発 明 者 安 河 内 徹 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9
 ㉑ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

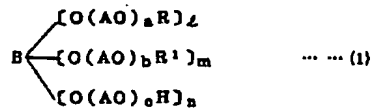
明 細 書

1. 発明の名称

ポリオキシアルキレン不飽和エーテルマレイン酸エステル共重合体およびその用途

2. 特許請求の範囲

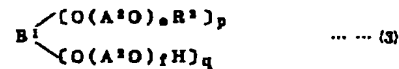
1. (a)一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン不飽和エーテルと(b)一般式(2)または(3)で示される化合物のマレイン酸エステルとの共重合体。



(ただし、Bは2～8個の水酸基含有化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Rは炭素数2～18の不飽和炭化水素基、R¹は炭素数1～40の炭化水素基、a ≥ 0、b ≥ 0、c ≥ 0、d ≥ 1、m ≥ 0、n ≥ 0、d + m + n = 2～8、a d + b m + c n = 1～100、n / (d + m + n) ≤ 1 / 3である。)



(ただし、R²は炭素数1～40の炭化水素基、A¹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基、d = 0～100である。)



(ただし、B¹は2～8個の水酸基含有化合物の残基、A²Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基、R²は炭素数1～40の炭化水素基、e ≥ 0、f ≥ 0、p ≥ 0、q ≥ 1、p + q = 2～8、e p + f q = 0～100である。)

2. 請求項1記載の共重合体からなる乳化剤。

3. 請求項1記載の共重合体からなる分散剤。

4. 請求項1記載の共重合体からなるセメント添剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は(a)ポリオキシアルキレン不飽和エーテルと(b)マレイン酸エステルとの共重合体に関し、さらにその共重合体からなる乳化剤、分散剤およびセメント添剤に関する。

〔従来の技術〕

無水マレイン酸と不飽和基を持つ化合物との共重合体はさまざまな用途に使用されている。たとえば、ジイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体の塩は水系での分散剤として使用され（セメント・コンクリート版478第7頁、1986年）、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のエタノールあるいはブタノールとのエステルは化粧品に使用されている（「汎用原料集」第161頁、漢事日報社発行、1985年）。また特開昭59-162162号公報にはセメント用分散剤として、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルとポリアルキレングリコールまたはそのモノアルキルエーテルのマレイン酸エステルとの共重合体が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、ジイソブチレン等のオレフィンと無水マレイン酸との共重合体は、未中和のままではトルエン等限られた溶剤にしか溶解せず、塩にすると水にしか溶解しなくなり、また平均分子量が数

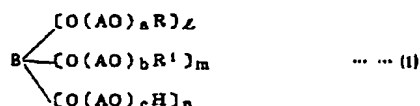
千であるために使用できる範囲が限定されていた。

また、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体のエステルは親油性に乏しく、乳化剤、分散剤等には不適當であった。また、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルとポリアルキレングリコールまたはそのモノアルキルエーテルのマレイン酸エステルとの共重合体はセメント添加剤として効果はあるものの親油性に乏しく、その平均分子量も数千なので、α-オレフィンと無水マレイン酸との共重合体の場合と同様に使用できる用途が限定されていた。

本発明は、乳化剤、分散剤、セメント添加剤などの広範な用途に使用できる新規な共重合体を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

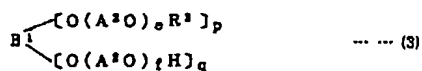
本発明は、(a)一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン不飽和エーテルと(b)一般式(2)または(3)で示される化合物のマレイン酸エステルとの共重合体である。



（ただし、Bは2～8個の水酸基含有化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Rは炭素数2～18の不飽和炭化水素基、R¹は炭素数1～40の炭化水素基、a ≥ 0、b ≥ 0、c ≥ 0、ℓ ≥ 1、m ≥ 0、n ≥ 0、ℓ + m + n = 2～8、aℓ + bm + cn = 1～100、n / (ℓ + m + n) ≤ 1/3である。）



（ただし、R²は炭素数1～40の炭化水素基、A¹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基、d = 0～100である。）



（ただし、B¹は2～8個の水酸基含有化合物の残基、A²Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基、R³は炭素数1～40の炭化水素基、e ≥ 0、f ≥ 0、p ≥ 0、q ≥ 1、p + q = 2～8、ep + fq

= 0～100である。）

本発明の共重合体における(a)成分と(b)成分との比は3：7～7：3、好ましくはほぼ1：1である。

一般式(1)において、Bで示される2～8個の水酸基含有化合物は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ステレングリコール、炭素数8～18のアルキレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類；グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-ペンタントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイド、ソルビトールとグリセリンの混合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の多価アルコール類、あるいはそれらの部分エーテル化物またはエステル化物；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グリコース、フルクトース、ガラタ

トース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレシトース等の糖類あるいはそれらの部分エーテル化物またはエステル化物等がある。

A⁰で示される炭素数2~18のオキシアルキレン基はエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ステレンオキシド、炭素数6~18のα-オレフィンオキシド等から由来するもので、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシステレン基、炭素数6~18のオキシアルキレン基等があり、2種以上が付加しているときはブロック状付加でもランダム状付加でもよい。

R¹で示される炭素数2~18の不飽和炭化水素基としては、末端に不飽和結合をもつ炭化水素基が好ましく、ビニル基、アリル基、メタリル基、イソプレニル基、ドデセニル基、オクタデセニル基、アリルフェニル基等がある。

して、三次元化してしまうので好ましくなく、 $n / (m + n) \leq 1 / 3$ が適当である。

一般式(2)および(3)において、R²とR³はR¹として例示した基と同じ範囲であり、A¹OとA²OはA⁰として例示した基と同じ範囲であり、B¹はBとして例示した基と同じ範囲である。

本発明の化合物はつぎのようにして製造することができる。一般式(1)のポリオキシアルキレン不飽和エーテルと無水マレイン酸とをベンゾイルペルオキシドのようなラジカル重合開始剤の存在下に共重合させ、ついで一般式(2)または(3)の化合物とエステル化するか、あるいは無水マレイン酸と一般式(2)または(3)の化合物とをエステル化したのち、一般式(1)のポリオキシアルキレン不飽和エーテルとラジカル重合開始剤の存在下に共重合させることによって得ることができる。

本発明の化合物の重合したマレイン酸単位はモノエステルの形でもジエステルの形でもよい。

本発明の化合物は重量平均分子量として1000以上で、数万をこえる場合もある高分子量の界面

R¹で示される炭素数1~40の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、アリル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソセチル基、オクタデシル基、イソステアリル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ペンシル基、クレシル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル基、ステレン化フェニル基等がある。

本発明に使用する一般式(1)の化合物において、 m 、 n が限定されるのは、 m は共重合させるために1以上は必要であり、水酸基の数 n が多くなると無水マレイン酸と共重合反応させる場合に無水マレイン酸とのエステル化反応も進行

活性剤であり、親水性を示す部分は、A⁰、A¹OまたはA²Oにおけるオキシエチレン基、水酸基、エステル形成時に生じたカルボキシル基であり、親油性を示す部分は、R¹、R²またはR³における炭化水素基、A⁰、A¹OまたはA²Oにおける炭素数3以上のオキシアルキレン基である。

したがって、セメント添加剤や水系の分散剤のような水溶性の化合物を必要とするときは親水性部が多くなるように調節し、非水系の分散剤のような油溶性の化合物を必要とするときは親油性部が多くなるように調節することができる。また、油溶性の化合物が必要な場合には、ポリオキシアルキレン不飽和エーテルおよび無水マレイン酸と共重合可能な親油性のモノマー、たとえばステレン、α-オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル等を共重合させてもよい。

【発明の効果】

本発明は特定の構造のポリオキシアルキレン不飽和エーテルとマレイン酸エステルとの共重合体

で、水溶性にも油性にもすることのできる高分子量の界面活性剤であり、乳化剤、分散剤、セメント添加剤として適用範囲の広い化合物である。
〔実施例〕

製造例および実施例により本発明を説明する。

1) 一般式(I)の化合物の製造

製造例 1.

加圧反応器にメタノール32gと触媒としてナトリウムメチラート1.1gを取り、系内の空気を窒素ガスで置換したのち、140℃でエチレンオキシド39gを約0.5～5kg/cm²(ゲージ圧)で徐々に圧入して付加反応を行なった。反応終了後室温に冷却し、水酸化ナトリウム7.5gを加え、110℃に加熱して窒素ガス雰囲気下、約20mmHgの減圧下で脱水を行なった。つぎに窒素ガスを加えて1kg/cm²(ゲージ圧)に加圧したのち、攪拌しながらアシルクロリド9.8gを徐々に加えた。反応開始4時間後、反応混合物のアルカリ度が減少してほぼ一定の値になったので反応を止め、塩酸で中和して副生した塩を伊別してアシルエーテ

ルを得た。

製造例 2

加圧反応器にアシルアルコール5.8gと触媒として水酸化カリウム5.8gを取り、系内の空気を窒素ガスで置換したのち、100℃でプロピレンオキシド23.2gを約0.5～5kg/cm²(ゲージ圧)で徐々に圧入して付加反応を行なった。反応終了後、触媒の水酸化カリウムを塩酸で中和し、副生した塩化カリウムを伊過によつて除いた。得られた生成物16.24gに金属ナトリウム2.1gを徐々に加え、ついで110℃に昇温して攪拌しながらドデシルクロリド18.8gを加えた。反応開始4時間後、反応混合物のアルカリ度が減少してほぼ一定の値になったので反応を止め、塩酸で中和後副生した塩を除いてアシルエーテルを得た。

製造例 3.

加圧反応器にグリセリン9.2g、触媒として三フッ化ホウ素-エーテル錯体5gおよびテトラヒドロフラン43.2gを取り、系内の空気を窒素ガスで置換を行なったのち、70℃でエチレンオキ

シド26.4gを約0.5～5kg/cm²(ゲージ圧)で徐々に圧入して付加反応を行なった。反応終了後、触媒の三フッ化ホウ素を炭酸ナトリウムで中和し、副生した塩を伊過によつて除いた。得られた生成物63.0.4gに金属ナトリウム5.0gを徐々に加えたのち、100℃で攪拌しながらメタリルクロリド18.0gを徐々に加えて反応を行ない、4時間後に反応混合物のアルカリ度が減少してほぼ一定になったので反応を止め、塩酸で中和後副生した塩を伊過によつて除いてメタリルエーテルを得た。

以下、同様な方法で表1に示す一般式(II)のポリオキシアルキレン不飽和エーテルを製造した。

製造例1～3で得たポリオキシアルキレン不飽和エーテルについても表1に示す。

表 1

製造例	一般式 (I) の化合物	不飽和度 (ミリ当量/g)	水取価 (KOH/g)
1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$	2.13	0.08
2	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	0.39	0.18
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2]\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{CHO}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2]\text{H} \\ \text{CH}_2\text{O}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2]\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2.14	7.1
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{OCH}_3$	3.99	0.04
5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{13}\text{OCH}_3$	0.62	0.03
6	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	4.98	0.24
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{25}\text{OC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$	0.65	0.15
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}\text{OC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$	0.73	0.22
9	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{20}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2.16	0.07
10	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{20}\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$	0.84	0.13
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2 \end{array}$	1.15	0.16
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{OCH}_3 \end{array}$	1.31	0.07

注：1) { } 内はランダム状付加であることを示し、また $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ はオキシテトラメチレン基である。

2) 無水マレイン酸共重合体の製造

一般式 (I) の化合物と無水マレイン酸との共重合体を製造した。なお、重量平均分子量はゲルパーミューションクロマトグラフィーにより求めた。

製造例 13

下記の成分を冷却管、窒素ガス吹きこみ管、温度計および攪拌器を備えた四つ口フラスコにとり、窒素ガス気流下で80℃に昇温し、4時間攪拌して共重合反応を行なった。

製造例 1 のアリルエーテル

4.68 g (1 モル)

無水マレイン酸

9.8 g (1 モル)

ベンゾイルペルオキソド

6 g (単量体の1重量多)

トルエン

56.6 g (単量体と同重量)

ついで約10 mmHgの減圧下に110℃でトルエンを留去して51.0 gの透明な粘性液体である無水マレイン酸共重合体を得た。

無水マレイン酸共重合体の分析値

元素分析 C: 55.07% (計算値 55.11%)

H: 8.16% (計算値 8.18%)

ケン化価 196.3 (計算値 198.2)

重量平均分子量 13300

実施例 1.

温度を70℃にし、製造例13と同様に下記成分の共重合反応を行なった。

製造例 4 の不飽和エーテル

2.48 g (1 モル)

マレイン酸ビス(エチレングリコール)

エステル

2.04 g (1 モル)

アゾビスイソブチロニトリル

5 g (単量体の1.1重量多)

トルエン

45.2 g (単量体と同重量)

ついで約10 mmHgの減圧下、110℃でトルエンを留去して42.0 gの透明な粘性液体である共重合体を得た。

元素分析 C: 52.0% (計算値 52.5%)

H: 7.0% (計算値 7.5%)

ケン化価 240 (計算値248)

重量平均分子量 2000

実施例 2

製造例13で得られた無水マレイン酸共重合体550gと下記構造式のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールランダム共重合体800gを600gのピリジンに溶解し、110～120℃で4時間還流した。

$\text{HO}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_7(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4]\text{H}$ (ランダム共重合体)
 ついで、110～120℃、10mmHg以下の減圧下でピリジンを留去し、1085gの透明粘性液体である共重合体を得た。

元素分析 C: 56.4% (計算値57.1%)

H: 8.4% (計算値 8.4%)

ケン化価 932 (計算値923)

重量平均分子量 13500

得られた共重合体の赤外線吸収スペクトル図を図1に示す。

実施例 3

実施例2で使用した化合物のかわりに4.5gの

エタノールを使用し、反応温度を70～80℃にして、実施例2と同様の反応を行ない、590gの透明粘性液体である共重合体を得た。

元素分析 C: 54.8% (計算値54.9%)

H: 8.2% (計算値 8.5%)

ケン化価 188 (計算値183)

重量平均分子量 13300

得られた共重合体の赤外線吸収スペクトル図を図2に示す。

実施例 4～12

以下同様にして表2に示す実施例4～12の共重合体を製造した。

表 2

実施例	一般式(I)の化合物 (モル%)	無水マレイン酸 (モル%)	他の単量体 (モル%)	水酸基を持つ化合物(マレイン酸エステルを含む) (モル%)	重合開始剤 (重量%)	重量平均 分子量	性状 ¹⁾	溶解性 ²⁾
							水	エタノール
1	製造例 4 50	—	—	マレイン酸ビス(エチレングリコール)エステル 50	AIBN 1.1 ³⁾	2000	液体	溶
2	製造例 1 25	25	—	$\text{HO}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_7(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4]\text{H}$ (ランダム共重合体) 50	BPO 1.0 ³⁾	13500	“	“
3	製造例 1 25	25	—	エタノール 50	BPO 1.0 ³⁾	13300	“	“
4	製造例 2 25	25	—	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 50	BPEH 1.0 ³⁾	20000	“	不溶
5	製造例 5 25	25	—	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 50	BPO 1.0 ³⁾	18500	固体	溶
6	製造例 6 50	—	—	マレイン酸ジイソプロピル 50	BPO 1.0 ³⁾	3500	液体	“
7	製造例 7 25	25	—	$\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ $\text{CHO}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{H}$ $\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ 50	BPEH 0.7 ³⁾	138000	固体	“
8	製造例 8 25	25	—	$\text{C}_8\text{H}_{18}-\text{C}_8\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 50	AIBN 0.9 ³⁾	15300	液体	“
9	製造例 10 20	25	スチレン 5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$ 50	BPO 1.2 ³⁾	7400	固体	“
10	製造例 11 22 製造例 3 2	25	酢酸ビニル 1	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{OH}$ 50	BPO 0.9 ³⁾	測定不能	“	不溶
11	製造例 2 23 製造例 9 2	25	—	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7\text{H}$ 50	BPEH 0.8 ³⁾	同 上	“	“
12	製造例 1 20 製造例 3 3	25	メタクリル酸メチル 2	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{H}$ 50	BPO 1.0 ³⁾	同 上	“	“

注: 1) AIBN: アゾビスイソブチロニトリル

2) BPO: ベンゾイルペルオキサイド

3) BPEH: クージャリブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート

4) 20℃

実施例 13

実施例4～9の共重合体を乳化剤として下記の組成で乳化テストを行なった。

ポリジメチルシロキサン (100,000 cst)

35重量部

乳化剤 5重量部

水 60重量部

すなわち、ポリジメチルシロキサンと共重合体とを70℃に加熱し、70℃の水をゆっくりと加えて乳化させたのち、冷却して粘稠な白色液体を得た。得られた乳化物を40℃の恒温槽中に1か月間静置して乳化安定性を調べた。比較のため、乳化剤として非イオン界面活性剤を同量使用して同様の乳化テストを行なった。

その結果を表3に示すが、本発明の共重合体を用いたものは乳白色液状で安定であり、優れた乳化剤であることがわかる。

ルシウムステアレートを加えて分散させ、白色粘稠なスラリーを得た。このスラリーを40℃の恒温槽中に1ヶ月間静置して分散安定性を調べた。比較のため、分散剤として非イオン界面活性剤を同量使用して同様の分散テストを行なった。

その結果を表4に示すが、本発明の共重合体を用いたスラリーは流動性の安定なスラリー状態を維持しているのに対し、比較の分散剤を用いたものは固化して流動性を失っていた。

表

3

	乳 化 剤	乳化テスト結果
本 発 明	実施例4の共重合体	乳白色液体
	“ 5の “	“
	“ 6の “	“
	“ 7の “	“
	“ 8の “	“
	“ 9の “	“
比 較	$C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_8H$ ポリオキシエチレン(20モル)ソルビ タンモノステアレートとソルビタンモノ ステアレートの等量混合物	二層に分離 “

実施例 14

実施例1～9の共重合体を分散剤として下記の組成で分散テストを行なって分散性能を評価した。

カルシウムステアレート 50重量部

分散剤 5重量部

水 45重量部

すなわち、水に分散剤を加えて溶解したのち、50℃でホモジナイザーを用いて攪拌しながらカ

表

4

	分 散 剤	分散安定性テスト結果
本 発 明	実施例1の共重合体	流動性維持
	“ 2の “	“
	“ 3の “	“
	“ 4の “	“
	“ 5の “	“
	“ 6の “	“
比 較	“ 7の “	“
	“ 8の “	“
	“ 9の “	“
比 較	$C_{18}H_{37}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{15}H$ $C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{30}H$ ポリオキシエチレン(20モル) ソルビタンモノステアレート	固 化 “ “

実施例 15

セメント添加剤としての試験を、本発明の共重合体および比較として他の界面活性剤を用いて行なった。多は重量基準である。

配合組成	(Kg/㎡)
水	185
セメント	300
砂	758
砂利(最大寸法25mm)	1067
AE減水剤(日清マスタービルド ース牌: ポゾリス系5L)	0.75
添加剤(セメントに対して1%)	3
水/セメント比	55.0%
細骨材率	42.0%

すなわち、上記の各成分をJIS R 5201に準じてモルタルミキサーを用いて混練し、90分経過後(ただし、表5中底13、底14および底16は60分経過後)10×10×40mmの供試体を作製し、材令1日で脱型し、材令7日まで20℃で水中養生し、以後、20℃、相対湿度

65%の条件下に放置したのち、コンパレータ法を用いて乾燥収縮率を測定した。なお、参考のため材令35日の圧縮強度も測定した。これらの結果を表5に示すが、本発明の共重合体がスランプロス防止と乾燥収縮防止効果に優れており、圧縮強度に影響を与えないことがわかる。

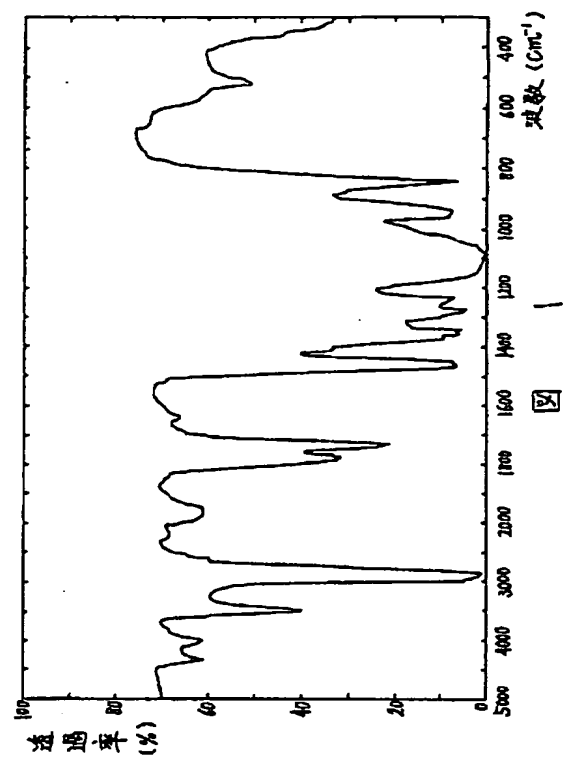
表 5

	底	添 加 剤	スランプ (mm)				乾燥収縮率 (%)			圧縮強度 (Kg/cm ²)
			混練直後	30分後	60分後	90分後	7日	14日	28日	
本 発 明 品	1	実施例1の共重合体	17.2	16.9	16.5	15.6	0.020	0.035	0.044	397
	2	" 2 の "	18.0	17.4	17.3	17.2	0.010	0.026	0.027	423
	3	" 3 の "	17.4	17.0	16.6	16.2	0.020	0.030	0.042	398
	4	" 4 の "	18.0	17.7	17.5	17.0	0.020	0.028	0.039	407
	5	" 5 の "	18.0	17.8	17.4	17.1	0.018	0.021	0.029	405
	6	" 6 の "	17.5	17.0	16.4	15.9	0.019	0.029	0.037	396
	7	" 7 の "	17.7	17.5	17.3	17.0	0.013	0.026	0.028	411
	8	" 8 の "	17.8	17.4	17.2	17.0	0.016	0.025	0.031	408
	9	" 9 の "	17.6	17.0	16.5	15.8	0.014	0.022	0.033	412
	10	" 10 の "	17.4	16.8	16.2	15.7	0.017	0.022	0.033	406
	11	" 11 の "	17.3	16.9	16.4	16.0	0.018	0.025	0.034	405
	12	" 12 の "	17.5	17.0	16.3	16.0	0.020	0.027	0.036	403
比 較 品	13 ¹⁾	HO{(C ₃ H ₅ O) ₇ (C ₂ H ₄ O) ₃ }H	16.0	12.2	9.0	未測定	0.013	0.029	0.030	420
	14	ナフタリンスルホン酸ホルムアルデヒド 縮合物ナトリウム塩(MW4000)	17.3	12.5	8.8	"	0.024	0.046	0.060	400
	15	ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合 体Na塩(MW5000)	17.4	15.8	13.8	12.9	0.025	0.044	0.060	393
	16	な し	14.0	11.2	8.3	未測定	0.026	0.046	0.060	395

注: 1) () 内はランダム状共重合体を示す。

4. 図面の簡単な説明

図1は実施例2で製造した共重合体の赤外線吸収スペクトル図、図2は実施例3で製造した共重合体の赤外線吸収スペクトル図である。



特許出願人 日本油脂株式会社

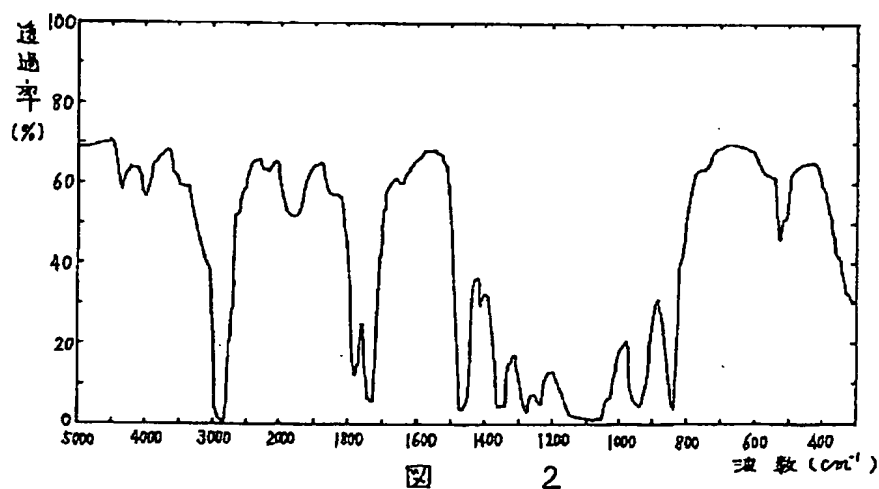


図 2

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成8年(1996)7月9日

【公開番号】特開平2-163108

【公開日】平成2年(1990)6月22日

【年通号数】公開特許公報2-1632

【出願番号】特願昭63-316173

【国際特許分類第6版】

C08F 222/20 MML 7242-4J

B01F 17/52 9342-4G

C04B 24/32 Z 2102-4G

C08F 216/12 MLA 9456-4J

216/14 MKZ 9456-4J

216/20 MKY 9456-4J

222/20 MMV 7242-4J

手 続 補 正 書 (自 発)

平成6年12月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第316173号

2. 発明の名称

ポリオキシアリキレン不飽和エーテルマレイン酸
エステル共重合体およびその用途

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒150

東京都渋谷区北比寿4丁目20番3号

(434)

日本鉄筋株式会社

代表者

宇野 允 哉

電話 03-53390-6385

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第5頁第1行の式(1)の「B」を「Z」に訂正する。

(3) 同第5頁第2行の「B」を「Z」に訂正する。

(4) 同第5頁第4行の「炭素数2~18」を「炭素数3~18」に訂正する。

(5) 同第5頁第18行の式(8)の「B¹」を「Z¹」に訂正する。(6) 同第5頁第14行の「B¹」を「Z¹」に訂正する。

(7) 同第5頁第5行の「B」を「Z」に訂正する。

(8) 同第7頁第3行~第4行の「ラフィノース、ゲンチアノース、マレイトース」を削除する。

(9) 同第7頁第16行の「炭素数2~18」を「炭素数3~18」に訂正する。

(10) 同第7頁第18行の「ビニル基、」を削除する。

(11) 同第9頁第5行の「B¹はB」を「Z¹はZ」に訂正する。

(12) 同第15頁第17行の「510g」を「550g」に訂正する。

(13) 同第17頁第5行の「550g」を「550g(知水マレイン酸単位1モル)」に訂正する。

(14) 同第17頁第6行~第7行の「800g」を「600g(1モル)」に訂正する。

(15) 同第19頁の表2をつぎのとおり訂正する。

表 2

実施例	一般式(1)の化合物 (モル%)	無水マレイン酸 (モル%)	他の単量体 (モル%)	水酸基を持つ化合物 (マレイン酸エステルを含む) (モル%)	重合開始剤 (重量%)	重量平均 分子 量	4) 性状	溶 解 性	
								水	アセトン メタノール エタノール
1	製造例4 50	—	—	マレイン酸ビス(エチレンジ コール) エステル 50	1) AIBN 1.1	2,000	液体	溶	溶
2	製造例1 50	50	—	$\text{HO}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_7(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4]\text{H}$ (ランダム共重合体) 50	2) BPO 1.0	13,500	液体	溶	溶
3	製造例1 50	50	—	エタノール 50	2) BPO 1.0	13,300	液体	溶	溶
4	製造例2 50	50	—	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{25}\text{H}$ 50	3) BPEH 1.0	20,000	液体	不溶	溶
5	製造例5 50	50	—	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 50	2) BPO 1.0	18,500	固体	溶	溶
6	製造例6 50	—	—	マレイン酸ジイソプロピル 50	2) BPO 1.0	3,500	液体	溶	溶
7	製造例7 50	50	—	$\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}$ $\text{CHO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}$ $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}$ 50	3) BPEH 0.7	138,000	固体	溶	溶

注：1) AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

2) BPO：ベンゾイルペルオキシド

3) BPEH：ターシャリブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート

4) 20℃

表 2 (続 き)

実施例	一般式(1)の化合物 (モル%)	無水マレイン酸 (モル%)	他の単量体 (モル%)	水酸基を持つ化合物 (マレイン酸エステルを含む) (モル%)	重合開始剤 (重量%)	重量平均 分子 量	4) 性状	溶 解 性	
								水	アセトン メタノール エタノール
8	製造例8 50	50	—	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 50	1) AIBN 0.8	16,300	液体	溶	溶
9	製造例10 40	50	スチレン 10	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5\text{H}$ 50	2) BPO 1.2	7,400	固体	溶	溶
10	製造例11 44 製造例3 4	50	酢酸ビニル 2	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ 50	2) BPO 0.8	測定不能	固体	不溶	不溶
11	製造例2 46 製造例8 4	50	—	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7\text{H}$ 50	3) BPEH 0.8	測定不能	固体	不溶	不溶
12	製造例1 40 製造例3 6	50	メタクリル 酸メチル4	$\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5\text{H}$ 50	2) BPO 1.0	測定不能	固体	不溶	不溶

注：1) AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

2) BPO：ベンゾイルペルオキシド

3) BPEH：ターシャリブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート

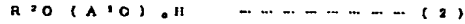
4) 20℃

特許請求の範囲

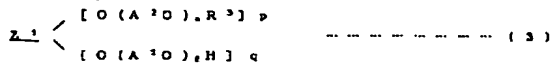
1. (a)一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン不飽和エーテルと(b)一般式(2)または(3)で示される化合物のマレイン酸エステルとの共重合体。



(ただし、Zは2～8個の水酸基含有化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Rは炭素数3～18の不飽和の炭化水素基、R¹は炭素数1～40の炭化水素基、a≥0、b≥0、c≥0、1≥1、m≥0、n≥0、1+m+n=2～8、a1+b1+m+c1+n=1～100、n/(1+m+n)≤1/3である。)



(ただし、R²は炭素数1～40の炭化水素基、A¹Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基、d=0～100である。)



(ただし、Z¹は2～8個の水酸基含有化合物の残基、A²Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基、R²は炭素数1～40の炭化水素基、e≥0、f≥0、p≥0、q≥1、p+q=2～8、e+p+f+q=0～100である。)

2. 請求項1記載の共重合体からなる乳化剤。

3. 請求項1記載の共重合体からなる分散剤。

4. 請求項1記載の共重合体からなるセメント添加剤。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.